

透明酸化物半導体CuCrO₂とZnOを用いたpin積層構造の結晶解析と電気特性

著者	佐々木 真大
雑誌名	東北大学電通談話会記録
巻	89
号	1
ページ	204-205
発行年	2020-08-31
URL	http://hdl.handle.net/10097/00129069

修士学位論文要約（令和2年3月）

透明酸化物半導体 CuCrO_2 と ZnO を用いた
 pin 積層構造の結晶解析と電気特性

佐々木 真大

指導教員：鷺尾 勝由， 研究指導教員：岡田 健

Analysis of Crystal Structure and Electrical Characteristics of pin Heterostructure
Formed by Transparent Oxide Semiconductors: CuCrO_2 and ZnO

Masahiro SASAKI

Supervisor: Katsuyoshi WASHIO, Research Advisor: Takeru OKADA

CuCrO_2 (CCO) and ZnO are known as transparent oxide semiconductors (TOSs). In this study, pin heterostructure was formed by these TOSs, and we aimed to improve the rectifying characteristics by increasing the film orientation. Using c -face sapphire as the substrate, V -doped ZnO (VZO) as n -layer, ZnO as i -layer and Mg doped CuCrO_2 (MgCCO) as p -layer were sequentially deposited on the substrate. The n -layer was highly oriented when the V concentration was 2 at.% or more. The ratio of the forward current to the reverse current was the maximum in the pin heterostructure with the V concentration of the n -layer of about 2 at.%. The i -layer was highly oriented by addition of oxygen, but little current flowed. When the effect of deposition temperature of p -layer on electrical characteristics was investigated, it was revealed the current ratio was the maximum value in the pin heterostructure with the p -layer deposited at 300°C . It was suggested that factors other than the high orientation of the thin films contributed to improvement of the rectifying characteristics, and for further improvement of the rectifying characteristics, it might be necessary to pay attention to the interface of the thin films.

1. はじめに

透明酸化物半導体(TOS)を用いて従来の太陽電池に透明性という新たな付加価値を持たせることを目指す。TOS はいくつか報告されているが、 p 型材料としては CuCrO_2 ¹⁾、 n 型および真性半導体材料としては ZnO ²⁾をそれぞれ採用した。これら半導体材料の pn 接合に関する研究が報告されているがいずれも実用化には至っていない。その要因として薄膜中や界面の欠陥によるリークパスなどが考えられている³⁻⁴⁾。そこで本研究では高配向な積層膜を形成し、薄膜内の欠陥を低減することで整流特性の向上を目指す。高配向化に向け c 面サファイアを基板に用い、薄膜の配向性が整流特性に与える影響について検討した。 n 層にはバナジウム(V)を添加した ZnO (VZO)を、 p 層にはマグネシウム(Mg)を添加した CuCrO_2 (MgCCO)を用いた。

2. n -VZO 層の配向性変化

本研究では RF マグネトロンスパッタ法で c 面サファイア基板上に 150°C で 150 nm 膜厚の VZO を堆積した。その後、直径 3.0 mm のパターン穴の開いた金属マスクで覆い、 450°C で 250 nm 膜厚の ZnO を、 300°C

で 50 nm 膜厚の MgCCO を順に堆積した。 pin 各層の面内配向性と積層膜の面直配向性の回折強度を図 1 に示す。 V 濃度の増加に伴い i 層の $\text{ZnO}(100)a$ 軸回折強度が増加した。 $\text{ZnO}(002)c$ 軸回折強度は V 濃度 $1.9\text{ at.}\%$ で最大になった。 n 層の V 濃度を変化させた際の電流電圧特性を図 2 に示す。順方向電流の大きさと逆方向電流の抑制を評価する指標として 3.0 V と -3.0 V における電流の比を用いた。 V 濃度 $3.5\text{ at.}\%$ サンプルでは電流比が小さくなったが、 $0.8, 1.9\text{ at.}\%$ のサンプルでは同程度の整流特性を示し、特に $1.9\text{ at.}\%$ で電流比が最大値となった。以降の節では V 濃度 $2\text{ at.}\%$ の n 層を採用した。

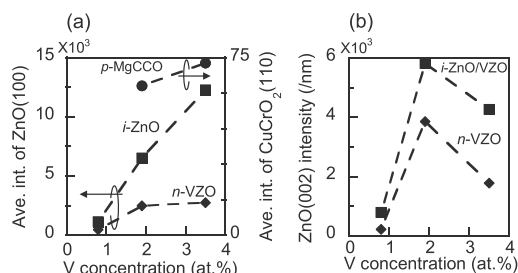


図 1 n 層の V 濃度を変化させた pin 積層構造の (a)面内配向性, (b)面直配向性

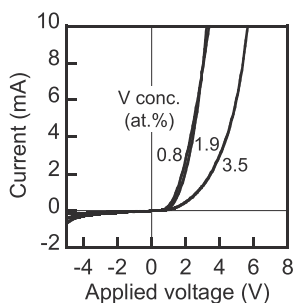


図2 n 層の V 濃度を変化させた pin 積層構造の電流電圧特性

3. 酸素添加による i -ZnO 層の形成

ZnO は格子間亜鉛や酸素欠損のような格子欠陥を生じやすい半導体材料として知られている。そこで i 層を Ar/O_2 (1.0 %)混合雰囲気中で堆積し、酸素を補填することで酸素欠損を低減し、リークパスの形成を抑制することを目指した。図3に n 層単層膜と i/n 積層膜の面直配向性と面内配向性を示す。面内配向性に関しては、酸素添加によって i 層の a 軸回折強度と c 軸回折強度が大きく増加した。電流電圧特性を図4に示す。 i 層に酸素を添加した場合には順方向電流が流れず、これは堆積時に酸素プラズマにさらされた n 層、すなわち i 層直下の n 層の高抵抗率が示唆される。酸素添加前に n 層を Ar 雰囲気の

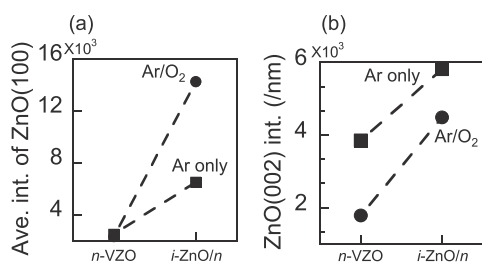


図3 n 層および i 層に酸素添加した i/n 積層膜の(a)面内配向性、(b)面直配向性

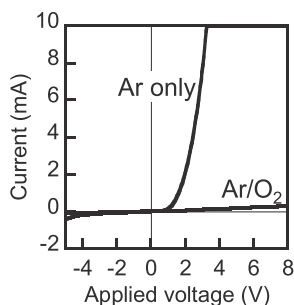


図4 i 層に酸素添加した pin 積層構造の電流電圧特性

ZnO 薄膜で覆うなど高抵抗率化を防ぐことが必要である。

4. p -MgCCO 層堆積温度の影響

p 層の堆積温度が電流電圧特性に与える影響について検討した。 p 層の堆積温度を 150, 300, 450°C と変化させた際の電流電圧特性を図5に示す。 p 層の堆積温度が 450°C の場合にのみ大きな逆方向のリーク電流と抵抗性の順方向電流が観測された。 i 層の堆積プロセスの段階で堆積温度は最大の 450°C であることから、 n 層からの V の拡散による整流特性への影響は無視できる。したがって p 層 450°C 堆積によるリーク電流や抵抗性の電流の観測は p/i 積層界面に生じたと考える。一方 150, 300°C においては順方向電流の立ち上がり電圧が異なったものの、300°C 堆積において電流比が最大値を示し p 層の堆積温度は 300°C が有効であることが明らかとなった。

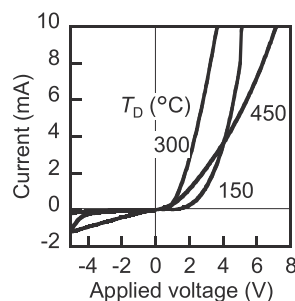


図5 p 層の堆積温度を変化させた pin 積層構造の電流電圧特性

5. まとめ

本研究では pin 積層膜の配向性が整流特性に与える影響について検討した。2 at.% の n -VZO や 300°C 堆積の p -MgCCO で大きな電流比の良好な整流特性を示した。一方、 i 層に酸素を添加した場合には高配向化したものの高抵抗成分が観測された。

pin 積層型可視光透明太陽電池の整流特性の向上に向けて、薄膜の高配向化を行い薄膜内の欠陥を低減した。しかし、整流特性の向上には薄膜の高配向化以外の要因が寄与していることが示唆された。更なる整流特性の向上には検討できていなかった薄膜の界面にも着目する必要がある。

文献

- 1) R. Nagarajan et al., *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 8022.
- 2) H. Chiba et al., *J. Electron. Mater.*, **44** (2014) 1351-1356.
- 3) T.-W. Chiu et al., *Vacuum*, **83** (2009) 614-617.
- 4) J. Afonso et al., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **80** (2018) 1760-1766.